

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000272

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 003 024.3
Filing date: 21 January 2004 (21.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 April 2005 (12.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 003 024.3

Anmeldetag: 21. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Stabilisatoren auf Basis von Polyisocyanaten

IPC: C 08 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Genus

Stabilisatoren auf Basis von Polyisocyanaten

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Stabilisatoren auf der Basis von Polyisocyanaten.

Kunststoffe, z.B. Polyolefine, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylate, Polycarbonate, Polyester, Polyoxymethylene, Polystyrole und Styrolcopolymere finden in vielen Bereichen des täglichen Lebens Anwendung. Beispiele für diese Anwendungen sind Folien und Fasern, Anwendungen im Automobil-Innenraum, wie Polster und Bezugstoffe, Armaturentafel oder Airbag, oder Anwendungen im Automobil-Außenbereich, wie Reifen, Stoßfänger oder Schutzleisten, weiterhin Kabelummantelungen, Gehäuse, Schuhsohlen, Dispersionen, Lacke oder Farben.

- 15 In diesen unterschiedlichen Anwendungen sind die Kunststoffe den verschiedensten Belastungen ausgesetzt. So müssen z.B. Kunststoffe, die im Motorraum eines Kraftfahrzeuges eingesetzt werden, hohen Temperaturen standhalten. Kunststofffolien oder Lacke, die dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, unterliegen dem schädlichen Einfluss von UV-Licht. UV-Licht und thermische Belastung führen im Allgemeinen zu einer Verfärbung der Kunststoffe und/oder zu einer Verschlechterung des Eigenschaftsprofils der Kunststoffe. Durch die Beeinträchtigung der optischen Erscheinung und der mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes kann das aus ihnen hergestellte Produkt schließlich nicht mehr für den gewünschten Zweck genutzt werden.

- 25 Aufgrund ihres unterschiedlichen chemischen Aufbaus weisen Kunststoffe unterschiedliche Stabilitäten gegen Schädigungen durch UV-Licht und thermische Belastung bzw. gegen Schädigung durch Umwelteinflüsse im Allgemeinen auf. Es ist jedoch wünschenswert, den Anwendungsbereich aller Kunststoffe so breit wie möglich zu gestalten, d.h. die Stabilität der Kunststoffe gegen Umwelteinflüsse wie Wärme, Sonnenlicht und UV-Licht zu verbessern.

Auch bei der Verarbeitung werden Kunststoffe oft schon durch hohe Verarbeitungstemperaturen und/oder hohe Scherkräfte beeinträchtigt.

- 35 Es ist bekannt, Kunststoffe durch Zugabe von Stabilisatoren vor schädigenden Umwelteinflüssen zu schützen. Beispielweise können Kunststoffe durch eine Mischung aus einem Antioxidans (AO) und einem Hindererd Amine Light Stabilizer (HALS) oder
- B03/0515 IB/XS/fey/arw

21. Januar 2004

durch eine Mischung aus einem UV-Absorber und einem phenolischen Antioxidans oder durch Mischung aus einem phenolischen Antioxidans, einem HALS und einem UV-Absorber gegen UV-Schädigung geschützt werden. Zum Schutz vor Schädigung durch thermische Belastung hat sich meist die Zugabe von Antioxidantien, wie sterisch gehinderten Phenolen, aromatischen Aminen und Phosphiten oder Thiosynergisten bewährt.

Mittlerweile ist eine unübersehbar große Zahl verschiedener Stabilisatoren und Stabilisatorkombinationen kommerziell verfügbar. Beispiele für derartige Verbindungen sind gegeben in *Plastics Additive Handbook*, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-S136.

Ein Problem von Stabilisatoren ist ihr Migrationsverhalten in dem Kunststoff, d.h. ihre Flüchtigkeit und ihre Tendenz zum Ausblühen, Ausbluten oder Auswaschen. So hat sich gezeigt, dass Stabilisatoren, deren Molmasse zu niedrig ist, aus dem Kunststoff verdampfen. Dies ist insbesondere dann ein Problem, wenn das Oberfläche/Volumenverhältnis eines Kunststoff-Formteils sehr groß ist. Das Ausdampfen des Stabilisators, das sogenannte "Fogging", kann bei bestimmten Anwendungen, z.B. im Automobil-Innenraum, dazu führen, dass Grenzwerte für die Gesamtmenge an flüchtigen Bestandteilen überschritten werden und der Kunststoff für diese Anwendung zurückgewiesen wird.

Um die Flüchtigkeit zu reduzieren, werden Stabilisatoren üblicherweise oligomerisiert, polymerisiert, oder an eine organische Ankergruppe angebunden, um die Molmasse zu erhöhen. Eine organische Ankergruppe ist in diesem Zusammenhang ein organischer Rest, dessen Aufgabe darin besteht, die Molmasse des Stabilisators zu erhöhen. An eine derartige Ankergruppe können ein oder mehrere Stabilisatoren angebunden werden. Durch die Erhöhung der Molmasse kann aber die Verträglichkeit des Stabilisators mit dem Polymer derart abnehmen, dass es zu Ausblühungen, d.h. zur Bildung von Belägen des Stabilisators auf der Oberfläche des Produktes kommt. Diese Beläge führen zu einer optischen Beeinträchtigung des Produktes und können deshalb zu Reklamationen führen. Zudem werden durch das Ausblühen die Konzentration des Stabilisators und damit die Wirksamkeit der Stabilisatormischung gesenkt. Besonders bei dicken Werkstücken mit einem kleinen Oberfläche/Volumen-Verhältnis ist Ausblühen ein relevantes Problem.

Die Unverträglichkeit eines Stabilisators mit einem Polymer, und damit die Gefahr des Ausblühens des Stabilisators, ist stark abhängig von der Kombination Stabilisa-

tor/Polymer und ist nicht vorhersagbar. Mitunter kann ein Stabilisator, der in einem Polymer problemlos eingesetzt werden kann, in einem anderen Polymer zu massiven Ausblühungen führen. Dies führt nicht nur dazu, dass ein Hersteller von verschiedenen Kunststoffen eine große Anzahl von verschiedenen Stabilisatoren mit gleichen Wirkstoffgruppen vorhalten muss, auch die Tests zum Auffinden der optimalen Stabilisatoren werden sehr aufwendig, da für jedes Polymer erneut auch die Migrationseigenschaften untersucht werden müssen.

Zudem sinkt bei zu hohen Molmassen, z.B. bei der Polymerisierung der Wirkstoffgruppe, die Mobilität des Stabilisators derart, dass dessen Wirksamkeit abnimmt, da der Stabilisator Konzentrationsunterschiede, welche durch Abbaureaktionen verursacht werden, durch Diffusion nicht mehr ausgleichen kann.

Ein weiteres Problem besteht in dem Auswaschen eines Stabilisators durch Kontakt des Kunststoffs mit einer Flüssigkeit. Dies führt nicht nur zu einer Verringerung des Stabilisatorgehaltes in dem Produkt, sondern auch zur Kontamination der Flüssigkeit mit dem Stabilisator. Dieses Problem stellt sich besonders bei Anwendungen im Lebensmittelbereich.

Andererseits kann es bei Anwendungen in Dispersionen oder Lacken notwendig sein, dass der Stabilisator sich in einer Flüssigkeit emulgieren oder lösen lässt, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten.

Aus DE-A 101 20 838 sind polymere oder oligomere Stabilisatoren auf Basis von Di- oder Polyolen bekannt, wobei die stabilisierend wirkende Komponenten über Ester-Verknüpfungen mit den Di- oder Polyolen verknüpft werden. Nachteilig an diesen oligomeren oder polymeren Stabilisatoren ist die fehlende Resistenz der Ester-Bindung, die unter Hydrolysebedingungen rückgespalten werden kann.

Bekannt sind weiterhin Systeme, die monomere Stabilisatoren in einem vernetzten Polymer eingebaut enthalten. So beschreiben die EP-A 0 615 991, EP-A 0 615 992, DE-A 197 30 666 und DE-A 198 04 980 hitzehärtbare Polyurethan-Lacksysteme, bei denen die stabilisierende Komponente in die Polymermatrix eingebaut wird. Gemäß DE-A 197 30 666 und DE-A 198 04 980 werden dabei Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate teilweise mit einem monomeren Stabilisator umgesetzt, wobei die verbleibenden NCO-Gruppen für den Einbau des Stabilisators in das Polyurethan-Netzwerk sorgen.

US 3,627,735 beschreibt die Herstellung von Faserprodukten, wobei ein Stabilisator aus einem 1:1-Addukt aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und p-Aminophenol über Seitenketten in das lineare Faserpolymer eingebaut wird.

5 WO 99/67227 offenbart Triazincarbamate als UV-Absorber, die mit Di- oder Polyisocyanaten gekoppelt werden können. Hier entstehen allerdings Systeme mit einem hohen Schmelzpunkt, deren Verarbeitbarkeit bzw. Einarbeitbarkeit in eine Polymermatrix schwierig ist.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Stabilisatoren bereitzustellen, die gegen verschiedene Schädigungsmechanismen wirksam sind und vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Die Stabilisatoren sollen gegen UV-Strahlung, Wärme, Hydrolyse, Oxidation oder Ozonschädigung wirksam sein und eine oder mehrere der nachstehenden vorteilhaften Eigenschaften besitzen, nämlich

15

- eine geringe Flüchtigkeit aufweisen,
- nicht zum Ausblühen oder Ausbluten neigen,
- nicht aus dem Polymeren ausgewaschen werden,
- gut mischbar und einarbeitbar sein,
- 20 - eine hohe Wirkstoffgruppenkonzentration bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisators haben,
- sich anwendungsspezifisch in einer flüssigen Komponente emulgieren oder lösen lassen können,
- sich leicht und nach gleichen oder ähnlichen Verfahren synthetisieren lassen.

25

Die Aufgabe konnte gelöst werden durch Stabilisatoren, die aufgebaut sind aus

(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit im Mittel 2 bis 10 Isocyanatgruppen pro Molekül,

30

(II) pro Mol Isocyanatgruppen 0,1 bis 1,0 Mol einer oder mehrerer Wirkstoffgruppen, welche Kunststoffe gegen Schädigung durch Wärme, UV-Strahlung, Oxidation, Hydrolyse oder mechanische Einwirkung bei der Verarbeitung schützen, wobei die Wirkstoffgruppen über funktionelle Gruppen A, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, an die Polyisocyanate angekoppelt sind, wobei
35 die Wirkstoffgruppen ausgewählt sind aus sterisch Phenolen, sterisch gehinderten Aminen (HALS-Stabilisatoren), Benzotriazolen, Benzophenonen, aromatischen Aminen und Phosphiten;

- 5 (III) pro Mol Isocyanatgruppen 0 bis 0,9 Mol einer oder mehrerer Hilfsgruppen, die die Eigenschaften des Stabilisators modifizieren, wobei die Hilfsgruppen über funktionelle Gruppen B, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, an die Polyisocyanate angekoppelt sind.

10 Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können genau eine Wirkstoffgruppe oder mehrere verschiedene Wirkstoffgruppen, beispielsweise mehrere verschiedene sterisch gehinderte Phenole oder ein sterisch gehindertes Phenol und eine HALS-Verbindung, gebunden enthalten. Die mehreren verschiedenen Wirkstoffgruppen können aus unterschiedlichen Wirkstoffklassen (sterisch Phenole, sterisch gehinderten Amine (HALS-Stabilisatoren), Benzotriazole, Benzophenone, aromatische Amine und Phosphite) ausgewählt sein.

- 15 Eigenschaften der Stabilisatoren, die durch die Hilfsgruppen modifiziert werden, sind beispielsweise die Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln und/oder die Einarbeitbarkeit in einen Kunststoff oder eine Kunststoffmischung.

20 **Polyisocyanate**

Die Polyisocyanate (I) enthalten mit im Mittel 2 – 10, bevorzugt 2,2 - 8 Isocyanat-Gruppen pro Molekül.

- 25 Als Di- und Polyisocyanate kommen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate in Frage. Bevorzugte Di- oder Polyisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligmeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,5- und 2,6-Naphthylendiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 30 Diphenylendiisocyanat, Toluidindiisocyanat, Triisocyanatotoluol, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, o-, m- oder p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C₁-Alkyl bis C₁₀-
35 Alkyl steht, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat, 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl-isocyanat, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanat-

tomethyl)cyclohexan, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

5 Vorzugsweise werden Gemische aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Polyisocyanate eingesetzt.

Geeignete Polyisocyanate sind weiterhin Verbindungen, die sich aus den oben genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-,
10 Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen. Diese Verknüpfungsmechanismen sind z.B. beschrieben in Becker und Braun, Kunststoff-Handbuch Nr. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München 1993. Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen enthalten.

15

Es können auch Gemische der vorgenannten Polyisocyanate eingesetzt werden.

Die Verknüpfung der Di- oder Polyisocyanate über Urethangruppen erfolgt bevorzugt unter Verwendung von Alkoholen oder Alkoholmischungen mit einer Funktionalität von
20 2 oder mehr. Beispielhaft sei die Umsetzung von 3 Mol Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethyliendiisocyanat mit ≤ 1 Mol Triol, zum Beispiel Glycerin oder Trimethylolpropan, oder aber die Umsetzung von zwei Mol eines oligmeren Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI) mit ≤ 1 Mol Diol, zum Beispiel Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol oder einem Polyoxyalkylendiol, genannt.
25 Bei diesen Reaktionen werden verzweigte Polyisocyanate mit einer Funktionalität größer 2 gebildet. Siehe dazu auch Becker und Braun, Kunststoff-Handbuch Nr. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München 1993, Seite 91.

Allophanatgruppen enthaltende Polyisocyanate werden aus Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanaten erzeugt, indem die Urethangruppen mit weiteren Isocyanatgruppen umgesetzt werden. Siehe dazu auch Becker und Braun, Kunststoff-Handbuch Nr. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München 1993, Seite 94. Ein weiterer Weg der Herstellung ist die Reaktion von Oxadiazintrionen mit Alkoholen gemäß der EP 825211. Beispielhaft für die Herstellung eines Allophanats sei die Umsetzung
30 von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit Monoalkoholen genannt, die gemäß GB 994 890, EP 496 208, EP 524 500 oder EP 524 501 zu Oligoisocyanaten mit einer Funktionalität größer 2 führen. Ebenso genannt sei die Umsetzung von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit Di- oder höherwertigen Alko-

35

holen, wie beschrieben z. B. in der EP 1122273. Bei diesen Reaktionen werden verzweigte Polyisocyanate mit einer Funktionalität größer 2 gebildet.

5 Harnstoff- und Biuretgruppen enthaltende Polyisocyanate können zum Beispiel durch Reaktionen von Isocyanaten mit Wasser oder mit Aminen hergestellt werden. Siehe dazu auch Becker und Braun, Kunststoff-Handbuch Nr. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München 1993, Seite 95. Beispielhaft sei die Reaktion von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit Wasser oder Wasser generierenden Substanzen
10 genannt, wie sie nach DE-A 28 08 801, DE-A 34 03 277 oder DE-A 15 43 178 beschrieben werden. Bei diesen Reaktionen werden verzweigte Polyisocyanate mit einer Funktionalität größer 2 gebildet.

15 Isocyanuratstrukturen enthaltende Polyisocyanate werden erhalten, indem drei Isocyanatgruppen katalytisch oder thermisch cyclisiert werden. Bei Einsatz von Di- oder Polyisocyanaten als Ausgangsverbindungen entstehen in der Regel neben den eigentlichen Trimeren auch höheroligomere Polyisocyanate. Die summarische Funktionalität dieser Polyisocyanate ist damit größer als 3. Siehe dazu auch Becker und Braun, Kunststoff-Handbuch Nr. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München 1993, Seite 91. Beispielhaft sei die Herstellung von verzweigten Polyisocyanaten durch Isocyanuratisierung
20 von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat genannt, wie sie gemäß DE-A 29 16 201 oder DE-A 38 10 908 durchgeführt werden kann.

25 Uretonimingruppen enthaltende Polyisocyanate werden erhalten, indem Carbodiiimidgruppen enthaltende Polyisocyanate weiter mit Isocyanatgruppen umgesetzt werden. Siehe dazu auch Becker und Braun, Kunststoff-Handbuch Nr. 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München 1993, Seite 94.

30 Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate werden erhalten durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit Kohlendioxid, wie zum Beispiel beschrieben in der DE-A 16 70 666.

35 Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate sind als asymmetrische Verwandte der Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate anzusehen. Die Herstellung dieser Verbindungen wird zum Beispiel in der DE-A 197 34 048 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden aliphatische oder cycloaliphatische verzweigte Di- oder Polyisocyanate verwendet.

Wirkstoffgruppen

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren enthalten eine oder mehrere Wirkstoffgruppen (II), wobei diese Wirkstoffgruppen über funktionelle Gruppen A, die mit den NCO-Gruppen der Polyisocyanate reaktiv sind, an die Polyisocyanate angekoppelt sind.

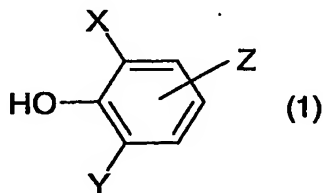
Wirkstoffgruppen (II) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Gruppen, die einen Kunststoff oder eine Kunststoffmischung gegen schädliche Umwelteinflüsse schützen. Beispiele sind primäre und sekundäre Antioxidantien, Hindered Amine Light Stabilizer, UV-Absorber, Hydrolyseschutzmittel, Quencher und Flammschutzmittel.

Prinzipiell kann ein erfindungsgemäßer Stabilisator eine oder mehrere, auch unterschiedliche Wirkstoffgruppen enthalten. Anzahl der Wirkstoffgruppen und Verhältnis der Wirkstoffgruppen zueinander sind dabei variabel und nur durch die Anzahl NCO-Gruppen der Polyisocyanate (I) begrenzt. Hierbei muss nicht jede NCO-Gruppe der Polyisocyanate (I) mit einer Wirkstoffgruppe umgesetzt sein.

Soll ein erfindungsgemäßer Stabilisator z.B. als Antioxidans wirken, so können an die NCO-Gruppen der Polyisocyanate (I) solche Wirkstoffgruppen (II) angekoppelt werden, die den oxidativen Abbau eines Kunststoffs verlangsamen oder stoppen.

Ein Klasse von Wirkstoffen, die als Antioxidantien wirken, sind sterisch gehinderte Phenole.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren als Wirkstoffgruppe (II) ein sterisch gehindertes Phenol der allgemeinen Formel (1)



30

in gebundener Form.

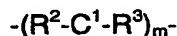
Darin sind X und Y unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und Z ist ein Rest der Formel

5



worin R^1 eine Einfachbindung, ein linearer oder verzweigter divalenter organischer Rest mit 1 – 100 C-Atomen, bevorzugt 1 – 12 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 – 6 C-Atomen ist, oder R^1 ein divalenter Rest der Formel

10



ist,

15

wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden voneinander sein können und unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung, ein linearer oder verzweigter divalenter organischer Rest mit 1 – 50 C-Atomen, bevorzugt 1 – 10 C-Atomen, insbesondere 1 – 4 C-Atomen sind, und m eine Zahl von 1 – 100, bevorzugt von 1-10 und besonders bevorzugt von 1 – 4 ist.

20

C und C^1 sind unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine –NH- oder eine –NR-Gruppe, eine Estergruppe (–C(O)O- oder –O(O)C-), eine Amidgruppe (–NHC(O)- oder –C(O)NH-), eine Urethangruppe (–OC(O)NH- oder –HNC(O)O-) oder eine Harnstoffgruppe (–HNC(O)N- oder –NC(O)NH-).

25

„Unabhängig voneinander“ bedeutet, dass in jeder der m Wiederholungseinheiten C^1 , R^2 bzw. R^3 für einen anderen Rest stehen können.

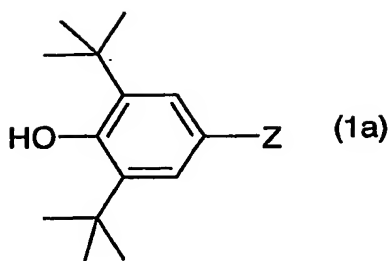
30

A ist eine funktionelle Gruppe, mit der die Wirkstoffgruppe an die Ankergruppe gebunden wird. Beispiele für A sind primäre oder sekundäre Aminogruppen, Hydroxyl-, Thiol-, Carboxyl- oder Epoxygruppen. Bevorzugte funktionelle Gruppen A sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre oder sekundäre Aminogruppen.

35

Bevorzugt enthalten die Stabilisatoren als phenolische Wirkstoffgruppe ein sterisch gehindertes Phenol der Formel (1a) in gebundener Form,

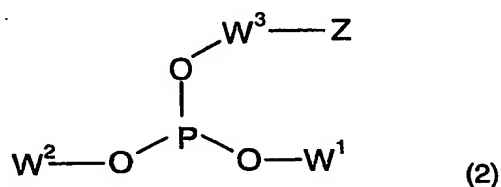
10



worin Z wie vorstehend definiert ist.

- 5 Eine weitere geeignete Klasse von Wirkstoffgruppen (II) leiten sich von Phosphorverbindungen ab, die z.B. als sekundäres Antioxidans Verwendung finden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren als Wirkstoffgruppe (II) ein Phosphit der allgemeinen Formel (2)

10

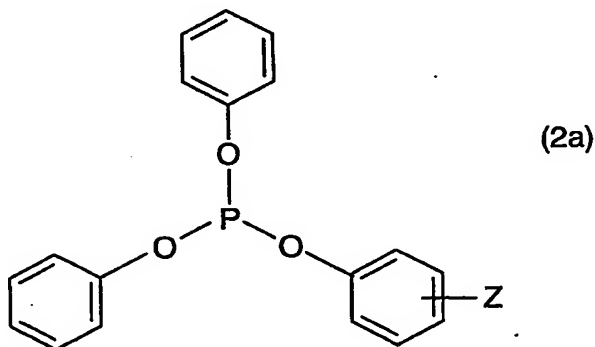


15

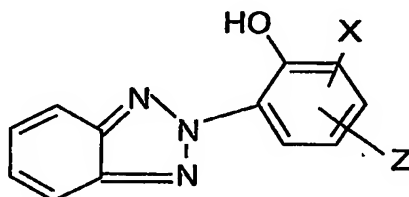
in gebundener Form. W^1 , W^2 und W^3 sind unabhängig voneinander ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 1 – 30 Kohlenstoffatomen oder ein substituierter oder ein unsubstituierter Arylrest mit 3 – 30 Kohlenstoffatomen. W^2 und W^3 können unabhängig voneinander ebenfalls Wasserstoff sein, die Bedeutung von Z ist wie vorstehend definiert.

Ein Beispiel für ein Phosphit ist die nachstehende Verbindung der Formel (2a)

20



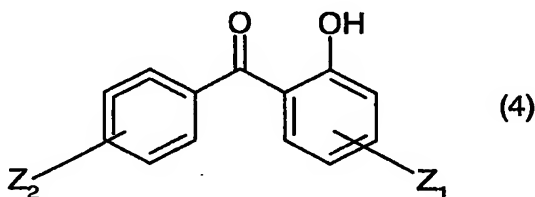
In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren als Wirkstoffgruppe (II) Benzotriazole der allgemeinen Formel (3) in gebundener Form.



(3)

Darin ist Z wie vorstehend definiert und X ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Stabilisatoren als Wirkstoffe Benzophenone der allgemeinen Formel (4) in gebundener Form.



(4)

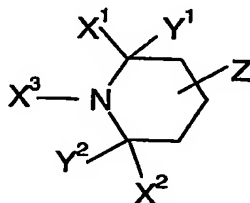
Darin binden entweder Z₁ oder Z₂ an die NCO-Gruppen des Isocyanats. Z₁ und Z₂ sind unabhängig voneinander Z oder C-X, wobei X ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1-12 C-Atomen darstellt, und C und Z sind wie vorstehend definiert.

Eine weitere Gruppe von Wirkstoffen, die Polymere gegen die Einwirkung von UV-Licht stabilisiert, sind die sogenannten Hindered Amine (Light) Stabilizer (HAS oder HALS). Die Aktivität der HALS-Verbindungen beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden, die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreifen. HALS gelten als hocheffiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren als Wirkstoffgruppe (II) ein sterisch gehindertes Amin, das in der Lage ist, Nitroxylradikale zu bilden, in gebundener Form.

12

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren als Wirkstoffgruppen HALS-Wirkstoffe der allgemeinen Formel (5) in gebundener Form,

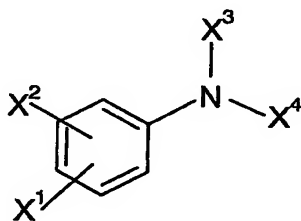


(5)

worin X¹, X², Y¹, Y² und X³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und X³ darüber hinaus ein Acylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 19 Kohlenstoffatomen und ein Aryloxycarbonylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sein kann, und Z wie vorstehend definiert ist.

Eine weitere Wirkstoffgruppe sind aromatische Amine. Aromatische Amine sind hierbei alle Verbindungen, die eine substituierte oder nicht substituierte Aminogruppe aufweisen, die direkt an ein aromatisches System gebunden sind. Aromatische Amine dienen je nach Substitution als Antioxidantien oder auch als Wirkstoff gegen den schädlichen Einfluss von Ozon.

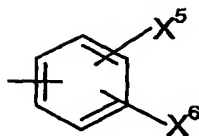
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren als Wirkstoffgruppe (II) aromatische Amine der allgemeinen Formel (6) in gebundener Form.



(6)

worin X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Z sind, wobei Z wie obenstehen definiert ist, und

X⁴ darüber hinaus



5

sein kann.

X⁵ und X⁶ sind unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Z, wobei Z wie obenstehend definiert ist.

10

Hilfsgruppen

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können eine oder mehrere Hilfsgruppen (III) aufweisen.

15

(III) stellt im Sinne der Erfindung eine Hilfsgruppe dar, die die Verarbeitung, Einarbeitung, Emulgierbarkeit oder Löslichkeit des Stabilisators im Sinne des Nutzers beeinflusst. Soll beispielsweise der Stabilisator in einer wässrigen Lösung dispergiert werden, so kann es hilfreich sein, eine Hilfsgruppe einzubauen, die die Emulgierbarkeit des Stabilisators erhöht. Umgekehrt kann es bei Einsatz in kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln von Vorteil sein, die Hydrophobie des Produktes zu erhöhen, indem bevorzugt hydrophobe Reste als Hilfsgruppe eingebaut werden. Gleichsam kann es für die Verarbeitung des Stabilisators wichtig sein, die Glasstemperatur und Viskosität abzusenken. Hier kann dann ebenfalls eine Hilfsgruppe zum Einsatz kommen, die die Anlagerung der Stabilisatormoleküle zu Aggregaten verhindert und so viskositätsmindernd wirkt. Schließlich kann durch die Wahl der Hilfsgruppe auch die Löslichkeit des Stabilisators im Sinne des Anwenders beeinflusst werden. Dadurch kann z.B. der Übertritt aus dem Kunststoff in Lebensmittel hinein reduziert werden bzw. die Verteilung des Stabilisators bei verschiedenen Polymerblends zu Gunsten einer der beiden Blendkomponenten gelenkt werden. Aufgrund der vielfältigen Aufgaben, die der Hilfsgruppe (III) zukommen können, ist die Art der Struktur der Hilfsgruppe (III) sehr vielfältig.

20

25

30

Die Hilfsgruppe (III) wird wie die Wirkstoffgruppe (II) über funktionelle Gruppen B, die mit den NCO-Gruppen des Polyisocyanats (I) reagieren, an das Polyisocyanat (I) gebunden. Beispiele für Gruppen B sind primäre oder sekundäre Aminogruppen, Hydroxyl-, Thiol-, Carboxyl- und Epoxygruppen. Bevorzugt sind Hydroxyl- und Thiolgruppen sowie primäre oder sekundäre Aminogruppen.

Beispielsweise können hydrophobierend wirkende Hilfsgruppen folgenden schematischen Aufbau haben:

10 B-S

S ist in diesem Zusammenhang ein unpolarer Rest, z.B. ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 1 bis 10000 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2-500 C-Atomen, insbesondere 4 – 50 C-Atome.

15

Beispiele für S sind geradkettige oder verzweigte aliphatische Strukturen oder aromatische Strukturen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl, Stearyl-, Oleyl-, Palmityl-, Oligobutyl-, Oligobutadienyl-, Oligoisobutyl-, Polybutyl-, Polybutadienyl-, Polyisobutyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Nonylphenylreste. Beispiele für eine hydrophobierend wirkende Hilfsstoffe (B-S) sind Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäurechlorid, Octylamin, Stearylamin, Polyisobutylamin, Dipentylamin, Diisopentylamin, Dihexylamin, Octylalkohol, Stearylalkohol, Hexadecanol, Octadecanol, Octadecenol, Polyisobutylalkohol, Nonylphenol, Naphthol, Benzylalkohol oder Phenylethanol.

25

Soll die Hilfsgruppe hydrophilierend wirken, so kann (III) folgenden schematischen Aufbau haben.

B-T

30

T ist in diesem Zusammenhang ein hydrophilierend wirkender Rest, z.B. ein Diethylenglykolmonomethylether-, Triethylenglykolmonomethylether-, Oligoethylenglykolmonomethylether-, Polyethylenglykolmonomethylether-, Oligopropylenglykolmonomethylether-, Polypropylenglykolmonomethylether- oder ein Poly(ethylen)(propylen)glykolmonomethylether-Rest. Weiterhin wirken hydrophilierend: Reste von Aminocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Mercaptocarbonsäuren, Aminosulfonsäuren, Hydroxysulfonsäuren, Mercaptosulfonsäuren, Hydroxyamin-, Hydroxyammonium- oder Hydroxyphosphoniumverbindungen.

35

Beispiele für hydrophilisierend wirkende Hilfsstoffe sind Diethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Oligoethylenglykolmonomethylether, Polyethylenglykolmonomethylether, Oligopropylenglykolmonomethylether, Polypropylenglykolmonomethylether Poly(ethylen)(propylen)glykolmonomethylether, 2-Methoxyethylamin, Di(2-methoxyethyl)amin, 3-(2-Methoxyethoxy)propylemin, 9-Amino-3,6-dioxanonan-1-ol oder höhermolekulare Polyalkylenoxid-Amine, allgemein bekannt unter dem Namen Jeffamine® der Firma Huntsman, Milchsäure, Mercaptoessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Glycin, β -Alanin, Taurin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Dibutanolamin, N,N-Dimethylethanolamin oder N,N-Diethylethanolamin.

Synthese der erfindungsgemäßen Stabilisatoren

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren erfolgt üblicherweise über eine Polyadditionsreaktion dergestalt, dass wenigstens ein Polyisocyanat (I) als Ankergruppe, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels, unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und unter Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Anschließend gibt man bei Reaktionstemperatur wenigstens einen Wirkstoff (II) kontinuierlich oder diskontinuierlich zu. Die Menge an Wirkstoff (II) ist abhängig von der Anzahl der NCO-Gruppen des Polyisocyanats (I) und wird vorzugsweise so gewählt, dass das Verhältnis der Molzahl Isocyanatgruppen zur Molzahl der mit diesen reaktiven Gruppen A des Wirkstoffes im wesentlichen 1:1 beträgt. Werden mehrere Wirkstoffe gleichzeitig oder nacheinander mit dem Polyisocyanat (I) umgesetzt, oder wird nach Ankoppeln der Wirkstoffe (II) noch ein weiteres Hilfsmittel (III) zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stabilisators zugegeben, so wird die Gesamtmenge der reaktiven Gruppen A der Wirkstoffe (II) und der reaktiven Gruppen B der Hilfsmittel (III) so bemessen, so dass sie im wesentlichen der Gesamtmenge der Isocyanatgruppen entspricht.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können aber noch bis zu 20 mol%, vorzugsweise bis zu 10 mol% freie NCO-Gruppen aufweisen, d. h. NCO-Gruppen, die nicht mit einem Wirkstoff (II) oder einem Hilfsmittel (III) abreagiert haben.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Stabilisatoren jedoch im Wesentlichen keine freien NCO-Gruppen auf.

Die Reaktionszeit wird in der Regel so gewählt, dass die NCO-Gruppen der Polyisocyanate (I) vollständig mit den reaktiven Gruppen A der Wirkstoffe und gegebenenfalls den reaktiven Gruppen B der Hilfsstoffe umgesetzt werden.

- 5 Die vorgenannte Umsetzung mit den Wirkstoffgruppen und den Hilfsstoffen kann gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren erfolgen, die in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Polyisocyanate (I), eingesetzt werden. Als Katalysatoren für Polyadditionsreaktionen kommen metallorganische Verbindungen, speziell Zinn-, Zink-, Titan-, Wismut- oder Zirkon-organische Verbindungen in Betracht. Besonders bevorzugt werden zum Beispiel Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinnoxid, Titan-tetrabutylat, Zink-Acetylacetonat oder Zirkon-Acetylacetonat eingesetzt. Weiterhin können starke Basen, vorzugsweise stickstoffhaltige Verbindungen, wie Tributylamin, Chinnuclidin, Diazabicyclooctan, Diazabicyclononan, Diazabicyclononen, Diazabicycloundecan oder Diazabicycloundecen eingesetzt werden.
- 10
- 15

- Als geeignete Lösungsmittel können solche verwendet werden, die unter Reaktionsbedingungen gegenüber den Einsatzstoffen inert sind. Geeignet sind zum Beispiel Aceton, 2-Butanon, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon.
- 20

- Die Reaktionstemperatur für die Polyadditionsreaktion beträgt üblicherweise -10 bis 220°C, bevorzugt 0 bis 180°C. Die Reaktion erfolgt sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei einem Druck oberhalb oder auch unterhalb des Atmosphärendrucks, beispielsweise bei einem Druck von 2 - 20 bar oder bei 0,1 - 0,001 bar.
- 25

Beispiele

30 Beispiel 1: Herstellung eines phenolischen Wirkstoffs

- In einen 500 ml Rundkolben mit Rührer, Gaseinleitrohr und Destillationsbrücke werden unter Einleiten von trockenem Stickstoff 609 g Pluriol® E 200 (BASF AG), 175 g Ralox® 35 (3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzolpropionsäure-methylester, Raschig GmbH Ludwigshafen) und 2,8 g Weston® TNPP (Fa. General Electric) gegeben. Man erwärmt das Gemisch auf 145°C und gibt 1,8 g Kaliummethanolat zu. Das entstehende Methanol wird über die Destillationsbrücke entfernt und in einer Kühlfalle gesammelt.
- 35

Nach Beendigung der Methanolfreisetzung bei 145°C (ca. 2 h) wird das Reaktionsgemisch auf 80°C abgekühlt. Anschließend werden 2,5 g 85%ige Phosphorsäure zur Neutralisation des Produktes zugegeben. Es wird noch 15 min bei 80°C gerührt und anschließend mit Wasser gewaschen. Dazu werden 1000 ml destilliertes Wasser in einem Becherglas auf 40°C erwärmt und das 80°C warme Produkt langsam unter intensivem Rühren in das Wasser gegeben. Anschließend wird die wässrige Mischung 30 min gerührt, bis zur Phasentrennung stehen gelassen und die Wasserphase vom Produkt dekantiert. Dieser Waschvorgang wird nochmals wiederholt. Das Produkt wird anschließend am Rotationsverdampfer bei ca. 80°C und 10 mbar getrocknet.

Beispiel 2: Herstellung eines Wirkstoffs auf Basis von Benzophenon

Eine Mischung aus 200,0 g (0,93 mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon (Aldrich), 90,5 g (1,03 mol) Ethylencarbonat (BASF AG) und 3,5 g (0,01 mol) Tetrabutylammoniumjodid wird auf 155 °C erwärmt und unter Rühren über Nacht bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird das Gemisch auf 100 °C abgekühlt und mit 500 ml Wasser versetzt. Dann wird 1 h bei 95°C gerührt und anschließend unter schnellem Rühren auf RT abgekühlt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Destillation bei 0,3 mbar. Man erhält 206 g (86%) 2-Hydroxy-4-hydroxyethoxybenzophenon mit einem Schmelzpunkt von 92-94 °C.

Beispiel 3: Herstellung eines Polyisocyanats

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Gaseinleitrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 135g BASONAT HI 100 und 135g trockenes Butanon-2 unter Stickstoffeinleitung bei Raumtemperatur vorgelegt und 300 ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Dann wird die Mischung auf 50°C erwärmt und 6,9 g 1,4-Butandiol, gelöst in 6,9 g trockenem Butanon-2 innerhalb 1 min zugegeben und 1h bei 50°C nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt.

Beispiele 4-8: Erfindungsgemäße Stabilisatoren A-E

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Gaseinleitrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich wird unter Begasung mit trockenem Stickstoff die in Tabelle 1 angegebene Menge an Isocyanat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge an trockenem 2-Butanon, vorgelegt, 300ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung auf 50°C erwärmt. Dann wird die in Tabelle 1 angegebene

- Menge an 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-ol, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge an trockenem 2-Butanon, innerhalb 30 min zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h bei 50°C nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt, angegeben sind die T_g-Werte der zweiten Aufheizkurve. Die mittleren Molmassen der Stabilisatoren wurden mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Eluiert wurde mit Dimethylacetamid als mobiler Phase, die Kalibrierung der Säulen erfolgte mit Polymethylmethacrylat als Standard. Weitere Daten zu den Stabilisatoren stehen in
- 5
10 Tabelle 1.

Tabelle 1: Polymere HALS-Stabilisatoren

Beispiel Nr.	4 Stabilisator A	5 Stabilisator B	6 Stabilisator C	7 Stabilisator D	8 Stabilisator E
Isocyanat (g)	Basonat HI 100 (135,0)	Basonat HB 100 (135,0)	Polyisocyanat aus Beispiel 3 (141,9)	Basonat HA 300 (135,0)	Lupranat M 20 W (39,9)
1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-ol (g)	121,2	124,5	95,1	100,8	50,0
Glasübergangstemperatur T _g (°C)	33,5	34,5	45,7	11,4	87,1
Gewichtsmittleres Molekulargewicht M _w (g/mol)	2480	2700	6100	1930	580
Zahlenmittleres Molekulargewicht M _n (g/mol)	1960	1890	2890	1370	470

15 **Beispiele 9-12: Erfindungsgemäße Stabilisatoren F-I**

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Gaseinleitrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich wird unter Begasung mit trockenem Stickstoff die in Tabelle 2 angegebene Men-

- ge an sterisch gehindertem Phenol aus Beispiel 1, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge an trockenem 2-Butanon, vorgelegt, 300ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung auf 50°C erwärmt. Dann wird die in Tabelle 2 angegebene Menge an Isocyanat, gelöst in der gleichen
- 5 Gewichtsmenge an trockenem 2-Butanon, innerhalb von 15 min zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h bei 50°C nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt, angegeben sind die T_g-Werte der zweiten Aufheizkurve. Die mittleren
- 10 Molmassen der Stabilisatoren wurden mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Eluiert wurde mit Dimethylacetamid als mobiler Phase, die Kalibrierung der Säulen erfolgte mit Polymethylmethacrylat als Standard. Weitere Daten zu den Stabilisatoren stehen in Tabelle 2.

15 Tabelle 2: Polymere phenolische Stabilisatoren

Beispiel Nr.	9 Stabilisator F	10 Stabilisator G	11 Stabilisator H	12 Stabilisator I
Isocyanat (g)	Basonat HI 100 (15,0)	Basonat HB 100 (15,0)	Polyisocyanat aus Beispiel 3 (18,0)	Basonat HA 300 (18,0)
Sterisch gehindert Phenol aus Beispiel 1 (g)	41,0	42,1	36,7	41,0
Glasübergangs- temperatur T _g (°C)	0,9	1,9	1,2	-8,3
Gewichtsmittleres Mo- lekulargewicht Mw (g/mol)	4830	4680	9980	3560
Zahlenmittleres Mole- kulargewicht Mn (g/mol)	3300	3170	4420	2350

Beispiel 13: Erfindungsgemäßer Stabilisator J, Stabilisatorsystem

- In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Gaseinleitrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich werden unter Begasung mit trockenem Stickstoff 18,1 g sterisch gehindertes Phenol aus Beispiel 1, 11,9 g 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-ol, 60 g trockenes Aceton und 300ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung auf 50°C erwärmt. Dann werden 20,0 g BASONAT HI 100, gelöst in 40 g trockenem Aceton, innerhalb 15 min zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h bei 50°C nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das Produkt wies eine Glasübergangstemperatur Tg von 2,3 °C auf.

Beispiel 14: Erfindungsgemäßer Stabilisator K, Stabilisatorsystem

- In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Gaseinleitrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich werden unter Begasung mit trockenem Stickstoff 6,8 g sterisch gehindertes Phenol aus Beispiel 1, 4,5 g 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-ol, 40 g trockenes Aceton und 300 ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung auf 50°C erwärmt. Dann werden 20,0 g BASONAT HI 100, gelöst in 40 g trockenem Aceton, innerhalb 15 min zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h bei 50°C nachgerührt. Dann werden 16,9 g Benzophenon-Stabilisator aus Beispiel 2, gelöst in 34 g trockenem Aceton innerhalb 15 min zugetropft und nochmals 1h bei 50°C nachgerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das Produkt wies eine Glasübergangstemperatur Tg von -3,9 °C auf.

BASONAT®HI 100 (BASF AG): aliphatisches Polyisocyanurat auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, die mittlere Funktionalität beträgt ca. 3,7 NCO-Gruppen pro Molekül.

BASONAT®HB 100 (BASF AG): aliphatisches Polybiuret auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, die mittlere Funktionalität beträgt ca. 3,7 NCO-Gruppen pro Molekül.

BASONAT®HA 300 (BASF AG): aliphatisches Polyisocyanat auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, die mittlere Funktionalität beträgt ca. 2,8 NCO-Gruppen pro Molekül.

LUPRANAT®M 20 W (Elastogran GmbH): aromatisches Polyisocyanat auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat, die mittlere Funktionalität beträgt ca. 2,3 NCO-Gruppen pro Molekül.

Beispiel 15: Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans (TPU) auf Polyether-Basis

- 5 750 g eines Polytetrahydrofuran mit einer mittleren Molmasse von 1000 g/mol (PolyTHF® 1000, BASF AG) wurden in einem Weißblecheimer auf ca. 80°C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren die Additive aus Tabelle 3 sowie 93 g Butandiol zugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren auf 75°C erwärmt. Anschließend wurden 450 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Danach wurde das TPU in eine flache Schale gegossen und zunächst 10 min bei 125°C auf der Heizplatte, danach 24 h bei 100°C im Heisschrank getempert. Nach Abkühlen der Platten wurden diese in einer Mühle zu Granulat vermahlen. Danach wurde dem Granulat 2 Gew.% des gelben Farbstoffkonzentrates 138 (Elastogran GmbH) homogen untergemischt und auf einer Spritzgußmaschine zu 2 mm Spritzgussplatten verarbeitet. Das Produkt wies eine Shore-Härte von 85A auf.

Tabelle 3 gibt Auskunft über Art und Menge der eingesetzten Stabilisatoren. Irganox® und Tinuvin® sind Stabilisatormarken der Ciba Specialty Chemicals GmbH, Deutschland.

Tabelle 3: Stabilisatormischungen enthaltend erfindungsgemäße Stabilisatoren mit HALS-Wirkstoffgruppen

Beispiel	Stabilisator 1 (0,5 Gew%)	Stabilisator 2 (0,5 Gew.%)	Stabilisator 3 (0,3 Gew.%)	Stabilisator 4 (0,25 Gew.%)
15-a	Irganox 1010	Irganox 1098	Tinuvin 328	Tinuvin 622
15-b	Irganox 1010	Irganox 1098	Tinuvin 328	Stabilisator A (Tabelle 1)
15-c	Irganox 1010	Irganox 1098	Tinuvin 328	Stabilisator B (Tabelle 1)
15-d	Irganox 1010	Irganox 1098	Tinuvin 328	Stabilisator C (Tabelle 1)
15-e	Irganox 1010	Irganox 1098	Tinuvin 328	Stabilisator D (Tabelle 1)

- 25 Zur Bestimmung der UV-Stabilität wurden die Spritzplatten nach DIN 75202 belichtet. Nach der Belichtung wurde mit einem Farbmessgerät der Firma Hunterlab der Yellow-

nessindices (YI) der belichteten Proben bestimmt. Tabelle 4 gibt die Ergebnisse der Belichtung wieder.

- 5 Wie deutlich wird, zeigen die Proben, die die erfindungsgemäßen HALS-Stabilisatoren enthalten, eine deutlich geringere Verfärbung als die Probe mit dem Vergleichsbeispiel (Tabelle 4).

Tabelle 4: Yellowness-Indices nach Belichtung nach DIN 75202

Beispiel	0 h	100 h	300 h	500 h
15-a (Vgl.)	94,6	95,1	99,8	102,6
15-b	94,4	94,3	94,7	97,4
15-c	94,9	95,3	95,5	96,4
15-d	94,5	95,1	96,7	96,5
15-e	94,9	95,3	96,4	96,4

10

Beispiel 16: Stabilisierung eines TPU mit erfindungsgemäßigem Stabilisator enthaltend phenolische Wirkstoffgruppen im Vergleich zu kommerziellen Produkten

- 15 Eine Testserie, enthaltend die Stabilisatoren I und H aus Tabelle 2, wurde der Vorschrift in Beispiel 15 entsprechend hergestellt. Nach erfolgter Granulierung der Gießschwarten wurde das Produkt ohne Zusatz des Farbstoffkonzentrates zu 2 mm Prüfplatten spritzgegossen.
- 20 Tabelle 5 gibt Auskunft über die Art und Menge an eingesetzten Stabilisatoren. Bei dem Vergleichsstabilisator handelt es sich um den phenolischen Stabilisator Ralox 35 (Raschig GmbH, Ludwigshafen). Dieser Stabilisator besitzt eine hohe Wirkstoffgruppenkonzentration (3,4 mol/kg).

25

30

Tabelle 5: Konzentration der Stabilisatoren in Polyether-TPU

Beispiel	Stabilisator H aus Tabelle 2	Stabilisator I aus Tabelle 2	Vergleichsstabilisator Ralox 35
16-a	1,0%		
16-b		1,0%	
16-c	1,7%		
16-d		2,1%	
16-e			1,0%

- 5 Ein wichtiges Ziel der Stabilisierung von Polyether-TPU ist die Erhöhung der Beständigkeit von gegen thermooxidativen Abbau. Dies kann zum Beispiel durch Zugabe von sterisch gehinderten Phenolen erreicht werden. Zur Messung und Überprüfung der Wirksamkeit der eingesetzten Stabilisatoren, wurden aus den Spritzplatten S 2-Stäbe ausgestanzt und bei 130 °C in einem Umluftofen eingelagert. Anschließend wurde die Reißdehnung nach DIN 53504 bestimmt. Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, ist die
- 10 Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren der des kommerziellen Produktes überlegen. In den Versuchen 16a und 16b beträgt die Wirkstoffgruppenkonzentration nur 17% der Konzentration des Versuches 16e mit dem Vergleichsstabilisator, dennoch bleibt die Reißdehnung länger auf einem hohen Niveau.

- 15 Tabelle 6: Abfall der Reißdehnung bei Lagerung der Proben im Umluftofen bei 130°C

Beispiel	Reiß- dehnung (%) 0 Tage	Reiß- dehnung (%) 7 Tage	Reiß- dehnung (%) 14 Tage	Reiß- dehnung (%) 21 Tage	Reiß- dehnung (%) 28 Tage	Reiß- dehnung (%) 42Tage
16-a	560	720	700	660	550	400
16-b	540	760	720	710	620	470
16-c	660	720	770	730	680	560
16-d	580	690	730	730	760	640
16-e	470	640	460	370	300	220
(Vgl.)						

Beispiel 17: Stabilisierung eines Polyesters

In einen Laboratory Mixing-Molder (LMM der Firma Atlas Material Testing Solutions LLC, Chicago) werden 2 g der Probe entsprechend der Zusammensetzung gemäß

5 Tabelle 7 eingetragen, das Produkt 1 min bei 260°C aufgeschmolzen und anschließend bei dieser Temperatur mittels eines mit 80 Upm rotierenden Stempels 3 min lang gemischt. Anschließend wird ein Polymerstrang von etwa 1,5 mm Durchmesser gezogen, von dem man jeweils an den Enden 0,25g abschneidet. Der Polymerstrang wird dann bei 150°C im Trockenschrank unter Normalatmosphäre gelagert. Jeweils nach 10

10 und nach 20 Tagen wird dann die Lösungsviskosität (Viskositätszahl VZ in ml/g) des Polymeren nach DIN 53728 im Vergleich zur ungetemperten Probe als Maß für einen Molekulargewichtsabbau bestimmt.

Die Zusammensetzungen der Proben und die Ergebnisse der Viskositätsmessungen

15 sind in den Tabellen 7 und 8 dargestellt, Irganox® und Irgaphos® sind Handelsnamen der Ciba Specialty Chemicals GmbH, Deutschland, Ultradur® B 4520 ist ein Polybutylenterephthalat der BASF AG.

Tabelle 7: Vergleichsversuche mit Stabilisatoren nach dem Stand der Technik, Angaben in Gew.%

20

Beispiel	17-a	17-b	17-c	17-d	17-e	17-f	17-g
Ultradur® B4520	99,3	99,2	99,3	99,4	99,5	99,4	100,0
Irganox® XP 620	0,7			0,3	0,2		
Irgafos® 126		0,8		0,3		0,3	
Irganox® 245			0,7		0,3	0,3	
VZ- Nullwert	126	127	125	126	127	127	125
VZ- 10 Tage bei 150°C	121	126	126	125	125	121	109
VZ- 20 Tage bei 150°C	120	120	124	123	120	119	109

Tabelle 8: erfindungsgemäße Beispiele, Angaben in Gew.%

Beispiel	17-h	17-i	17-j	17-k	17-l	17-m	17-n	17-o
Ultradur® B4520	99,5	99,5	99,5	99,3	99,1	99,1	99,4	99,4
Stabilisator A (Tab.1)	0,5							
Stabilisator B (Tab.1)		0,5						
Stabilisator C (Tab.1)			0,5					
Stabilisator D (Tab.1)				0,7				
Stabilisator F (Tab.2)					0,9			
Stabilisator G (Tab.2)						0,9		
Stabilisator H (Tab.2)							0,6	
Stabilisator I (Tab.2)								0,6
VZ- Nullwert	125	129	125	123	121	121	122	125
VZ- 10 Tage bei 150°C	125	128	129	127	122	123	125	127
VZ- 20 Tage bei 150°C	137	135	135	138	132	129	128	134

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass die Viskositätszahl VZ der nicht stabilisierten Polyester-Probe bei Lagerung deutlich abnimmt. Bei den stabilisierten Proben der Vergleichsversuche (Tabelle 7) nimmt die VZ ebenfalls ab, jedoch in geringerem Ausmaß, während die erfindungsgemäß stabilisierten Proben (Tabelle 8) sogar eine Erhöhung der VZ-Werte nach Lagerung zeigen.

Patentansprüche

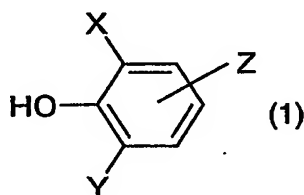
1. Stabilisatoren, die aufgebaut sind aus

(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit im Mittel 2 bis 10, vorzugsweise 2,1 bis 10, besonders bevorzugt 2,2 bis 10 Isocyanatgruppen pro Molekül,

(II) pro Mol Isocyanatgruppen 0,1 bis 1,0 Mol einer oder mehrerer Wirkstoffgruppen, welche Kunststoffe gegen Schädigung durch Wärme, UV-Strahlung, Oxidation, Hydrolyse oder mechanische Einwirkung bei der Verarbeitung schützen, wobei die Wirkstoffgruppen über funktionelle Gruppen A, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, an die Polyisocyanate angekoppelt sind, wobei die Wirkstoffgruppen ausgewählt sind aus Phenolen, sterisch gehinderten Aminen (HALS-Stabilisatoren), Benzotriazolen, Benzophenonen, aromatischen Aminen und Phosphiten;

(III) pro Mol Isocyanatgruppen 0 bis 0,9 Mol einer oder mehrerer Hilfsgruppen, die die Eigenschaften des Stabilisators modifizieren, wobei die Hilfsgruppen über funktionelle Gruppen B, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, an die Polyisocyanate angekoppelt sind.

2. Stabilisatoren nach Anspruch 1, enthaltend als Wirkstoffgruppen (II) sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel (1)

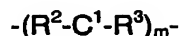


in gebundener Form,

worin X und Y unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und Z ist ein Rest der Formel



worin R^1 eine Einfachbindung, ein linearer oder verzweigter divalenter organischer Rest mit 1 - 100 C-Atomen, bevorzugt 1 - 12 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 - 6 C-Atomen ist, oder R^1 ein divalenter Rest der Formel

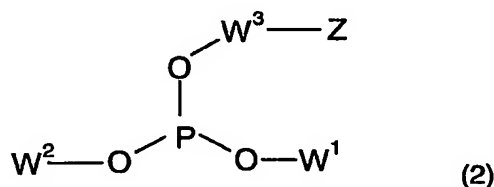


ist,

wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden voneinander sein können und unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung, ein linearer oder verzweigter divalenter organischer Rest mit 1 - 50 C-Atomen, bevorzugt 1 - 10 C-Atomen, insbesondere 1 - 4 C-Atomen sind, und m eine Zahl von 1 - 100, bevorzugt von 1-10 und besonders bevorzugt von 1 - 4,

und C und C^1 unabhängig voneinander jeweils eine Einfachbindung, ein Sauerstoffatom ein Schwefelatom, eine $-NH-$ oder eine $-NR-$ Gruppe, eine Estergruppe $(-C(O)O-$ oder $-O(O)C-)$, eine Amidgruppe $(-NHC(O)-$ oder $-C(O)NH-)$, eine Urethangruppe $(-OC(O)NH-$ oder $-HNC(O)O-)$ oder eine Harnstoffgruppe $(-HNC(O)N-$ oder $-NC(O)NH-)$ sind.

3. Stabilisatoren nach Anspruch 1, enthaltend als Wirkstoffgruppen (II) Phosphite der allgemeinen Formel (2)

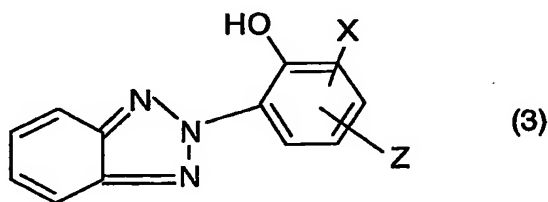


in gebundener Form;

worin W^1 , W^2 und W^3 unabhängig voneinander ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen oder ein substituierter oder ein unsubstituierter Arylrest mit 3 - 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und W^2 und W^3 können unabhängig voneinander ebenfalls Wasserstoff sein können, die Bedeutung von Z ist wie in Anspruch 2 definiert ist.

3

4. Stabilisatoren nach Anspruch 1, enthaltend als Wirkstoffgruppe (II) Benzotriazole der allgemeinen Formel (3)



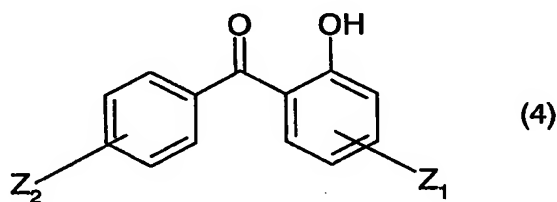
5

in gebundener Form,

worin X ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und Z wie in Anspruch 2 definiert ist.

10

5. Stabilisatoren nach Anspruch 1, enthaltend als Wirkstoffgruppen (II) Benzophenon-Wirkstoffe der allgemeinen Formel (4)



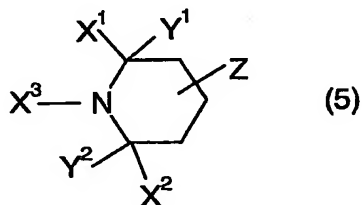
15

in gebundener Form,

worin Z₁ und Z₂ sind unabhängig voneinander Z oder C-X sind, wobei X ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1-12 C-Atomen darstellt.

20

6. Stabilisatoren nach Anspruch 1, enthaltend als Wirkstoffgruppen (II) HALS-Wirkstoffe der allgemeinen Formel (5)

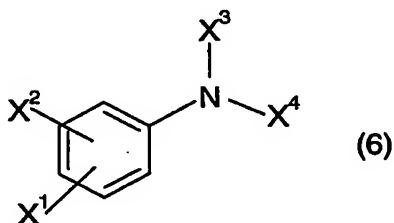


25

in gebundener Form,

worin X^1 , X^2 , Y^1 , Y^2 und X^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und X^3 darüber hinaus ein Acylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 19 Kohlenstoffatomen und ein Aryloxycarbonylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sein kann, und Z wie vorstehend definiert ist.

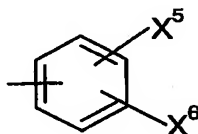
7. Stabilisatoren nach Anspruch 1, enthaltend als Wirkstoffgruppe (II) aromatische Amine der allgemeinen Formel (6)



in gebundener Form

worin X^1 , X^2 , X^3 und X^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Z sind, und

X^4 darüber hinaus



sein kann, worin X^5 und X^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest oder ein Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Z sein kann, wobei Z wie in Anspruch 2 definiert ist.

8. Verwendung der Stabilisatoren gemäß den Ansprüchen 1 – 7 zur Stabilisierung von Polyolefinen, Polyamiden, Polyurethanen, Polyacrylaten, Polycarbonaten, Polyestern, Polyoxymethylenen, Polystyrolen und Styrolcopolymeren
- 5 9. Verwendung der Stabilisatoren gemäß den Ansprüchen 1 – 7 zur Stabilisierung von Dispersionen, Lacken, Beschichtungen, Farbstoffen, Klebstoffen, Lebensmitteln, Pharmaka und Kosmetika.

Stabilisatoren auf Basis von Polyisocyanaten

Zusammenfassung

5

Stabilisatoren, die aufgebaut sind aus

10

(I) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit im Mittel 2 bis 10, vorzugsweise 2,1 bis 10, besonders bevorzugt 2,2 bis 10 Isocyanatgruppen pro Molekül,

15

(II) pro Mol Isocyanatgruppen 0,1 bis 1,0 Mol einer oder mehrerer Wirkstoffgruppen, welche Kunststoffe gegen Schädigung durch Wärme, UV-Strahlung, Oxidation, Hydrolyse oder mechanische Einwirkung bei der Verarbeitung schützen, wobei die Wirkstoffgruppen über funktionelle Gruppen A, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, an die Polyisocyanate angekoppelt sind, wobei die Wirkstoffgruppen ausgewählt sind aus Phenolen, sterisch gehinderten Aminen (HALS-Stabilisatoren), Benzotriazolen, Benzophenonen, aromatischen Aminen und Phosphiten;

20

(III) pro Mol Isocyanatgruppen 0 bis 0,9 Mol einer oder mehrerer Hilfsgruppen, die die Eigenschaften des Stabilisators modifizieren, wobei die Hilfsgruppen über funktionelle Gruppen B, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, an die Polyisocyanate angekoppelt sind.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ISENBRUCK, Günter
Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann & Huhn
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 14 April 2005 (14.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference B03/0515PC	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP05/000272	International filing date (day/month/year) 13 January 2005 (13.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 21 January 2004 (21.01.2004)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
21 January 2004 (21.01.2004)	10 2004 003 024.3	DE	12 April 2005 (12.04.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Huynh Khuong Kari

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 70 80
Telephone No. +41 22 338 9780